
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-329882**
(43)Date of publication of application : **30.11.1999**

(51)Int.Cl. **H01F 41/16**
H01F 10/08
H01L 43/12

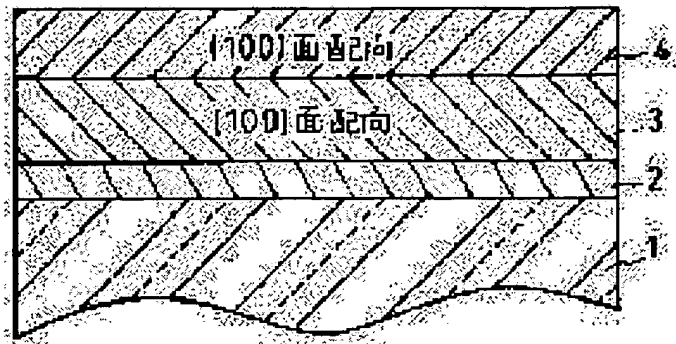
(21)Application number :	10-130617	(71)Applicant :	SHARP CORP
(22)Date of filing :	13.05.1998	(72)Inventor :	MICHIJIMA MASAJI KIYOUHO MASANORI NAKABAYASHI KEIYA DEGUCHI HARUHIKO KOMODA TOMOHISA

(54) MANUFACTURE OF EXCHANGE COUPLING FILM AND MAGNETORESISTIVE EFFECT DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing an exchange coupling film which displays an exchange coupling magnetic field.

SOLUTION: A ferromagnetic layer 3 is formed of a ferromagnetic body of fcc structure in argon gas loaded with a nitrogen gas to turn the orientation plane of an antiferromagnetic layer 4 to a (100) plane, where magnetic moment is kept in parallel with it and ferromagnetically arranged through its surface. By this setup, the ferromagnetic layer 3 can be oriented to a (100) plane, so that the orientation plane of the antiferromagnetic layer 4 is turned to a (100) plane.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329882

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 F 41/16

H 0 1 F 41/16

10/08

10/08

H 0 1 L 43/12

H 0 1 L 43/12

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平10-130617

(22) 出願日

平成10年(1998) 5 月13日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 道嶋 正司

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 享保 昌則

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 中林 敬哉

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 原 謙三

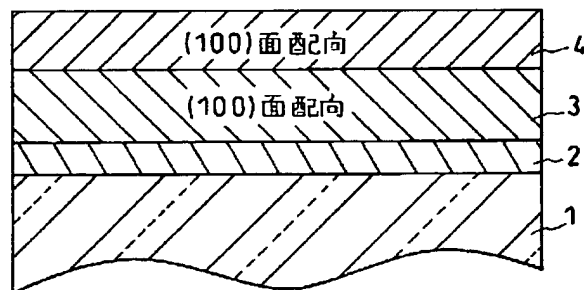
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 交換結合膜の製造方法および磁気抵抗効果素子

(57) 【要約】

【課題】 高い交換結合磁界を示す交換結合膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 反強磁性層 4 の配向面を、磁気モーメントが面に対して平行で、かつ、面内で強磁性的に配列している (1 0 0) 面とするために、窒素ガスが添加されたアルゴンガス中で、f c c 構造の強磁性体を材料として、強磁性層 3 を形成する。これにより、強磁性層 3 を (1 0 0) 面配向とできるので、反強磁性層 4 の配向面を (1 0 0) 面とすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】強磁性層と、この強磁性層に隣接して形成された反強磁性層とを備え、これら強磁性層と反強磁性層との交換結合により、上記強磁性層の磁化の方向が固定されている交換結合膜の製造方法において、窒素ガスが添加されたアルゴンガス雰囲気中で、面心立方構造を有する強磁性体を材料として、上記強磁性層を形成する第1の工程と、反強磁性体を材料として、上記反強磁性層を上記強磁性層の上に形成する第2の工程とを含んでいることを特徴とする交換結合膜の製造方法。

【請求項2】上記第1の工程においてアルゴンガス中に添加される窒素ガスの濃度が、0%より大きく、かつ、9%以下の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の交換結合膜の製造方法。

【請求項3】上記第2の工程における材料として、(100)面の磁気モーメントが、この面に対して平行であって、かつ、この面内において強磁性的に配列されている反強磁性体を用いることを特徴とする請求項1に記載の交換結合膜の製造方法。

【請求項4】上記第2の工程における材料として、CuAu-I型の結晶構造を有する反強磁性体を用いることを特徴とする請求項3に記載の交換結合膜の製造方法。

【請求項5】上記第2の工程における材料として、Pt組成が42原子%より大きく、かつ、55原子%より小さいMnPt合金を用いることを特徴とする請求項4に記載の交換結合膜の製造方法。

【請求項6】上記第2の工程において形成する反強磁性層の厚さを、50Å以上とすることを特徴とする請求項5に記載の交換結合膜の製造方法。

【請求項7】請求項1～6の何れかに記載の交換結合膜の製造方法によって製造された交換結合膜を備え、上記交換結合膜における強磁性層に隣接して金属非磁性層が形成されているとともに、この金属非磁性膜に隣接して第2の強磁性層が形成されており、上記交換結合膜における強磁性層と上記第2の強磁性層との磁化の向きのなす角度によって、磁気抵抗効果をもつことを特徴とする磁気抵抗効果素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気記録用再生ヘッドあるいは磁気センサ等に使用される磁気抵抗効果素子に用いられる、強磁性層と反強磁性層とを積層した構造の交換結合膜の製造方法、および、この製造方法で製造された交換結合膜を用いた磁気抵抗効果素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】磁気ディスク装置等の磁気記録装置においては、媒体の記録密度の向上に伴い、磁気ヘッドの高性能化が求められている。すなわち、記録ヘッドでは、

磁気記録媒体の高保磁力化に伴い、飽和磁束密度の大きな材料が求められている。また、再生ヘッドでは、従来の誘導型ヘッドに代えて、磁気抵抗効果を利用したいわゆるMR (magnetoresistive effect)ヘッドを用いることで、再生出力の増加が図られている。これは、媒体の小型化に伴い、再生ヘッドと媒体との相対速度が低下するという問題に対処するためである。

【0003】このようなMRヘッドに用いられる、磁気抵抗効果を示す磁気抵抗効果素子の材料としては、従来より、NiFe合金やNiCo合金からなる磁性体薄膜が知られている。これらの薄膜の抵抗変化率はNiFe合金で2～3%程度、NiCo合金では最大6%程度である。このような薄膜の磁気抵抗効果は、スピン軌道相互作用によるものであり、測定電流の方向と磁性体の磁化方向とのなす角度に依存しており、異方性磁気抵抗効果(AMR: anisotropic magnetoresistive effect)と呼ばれている。

【0004】これに対して、近年、磁性体薄膜と非磁性薄膜とを交互に積層した人工格子多層膜において、AMRによって得られる抵抗変化率より一桁以上大きな抵抗変化率が得られることが報告され、注目されている。この人工格子多層膜における磁気抵抗効果は、従来のAMRとは発現機構が異なる。この人工格子多層膜では、非磁性層を介して上下に配置された磁性層の磁化が反平行の場合と平行の場合とで、伝導電子の散乱が大きく異なるために抵抗変化が現れるのである。すなわち、この人工格子多層膜では、磁性層間の磁化が反平行の場合、伝導電子の散乱が大きくなり、抵抗値が高くなる。一方、磁性層間の磁化が平行の場合、伝導電子の散乱は減少し、抵抗値が小さくなる。

【0005】このような人工格子多層膜の磁気抵抗効果は、抵抗変化率の値がAMRに比較して非常に大きいため、巨大磁気抵抗効果(GMR: giant magnetoresistive effect)と呼ばれている。また、GMRを発現する積層膜は、GMR膜と呼ばれている。このようなGMR膜のなかでも、現在最大の磁気抵抗変化を示す材料系であるCo/Cu多層膜を用いれば、常温においても60%以上の抵抗変化率を得ることができる。

【0006】しかしながら、このCo/Cu多層膜のような人工格子多層膜では、抵抗変化率は非常に大きいものの、無磁界で磁化の反平行状態を実現するために、磁性層間の交換相互作用を用いているので、磁性層間の結合が非常に強くなっている。従って、この交換相互作用を断ち切り、磁化の平行状態を実現するために、数100～数千Oeの外部磁界が必要となる。このため、微弱な磁界に対する感度が小さくなってしまいうので、この人工格子多層膜からなるGMR膜を磁気記録再生ヘッドに適用するには不十分である。

【0007】そこで、磁界感度の高いGMR膜を得るために、人工格子多層膜の他に、スピンバルブ構造の人工

格子膜（以下、スピナル膜とする）からなるGMR膜が考案され、注目されている。このスピナル膜は、反強磁性体からなる反強磁性層、強磁性体からなる強磁性層、非磁性層、強磁性体からなる強磁性層が、この順に積層された構造を有している。

【0008】そして、このスピナル膜では、反強磁性層と隣接している強磁性層（固定磁化層）の磁化は、反強磁性体との交換結合によって、反強磁性層の界面と平行な一つの方向に固定されている。また、他方の強磁性層（自由磁化層）の磁化は、磁界に応じて、上記界面と平行な面内で回転するようになっている。そして、このような構成のスピナル膜では、これら固定磁化層の磁化の向きと自由磁化層の磁化の向きとがなす角における余弦に依存した大きさの、磁気抵抗効果を得ることができる。また、この自由磁化層に、NiFe合金等のソフト性の高い薄膜を用いることで、磁界感度の向上を図ることができる。このように、スピナル膜の構造は、GMR膜の構造として最も実用的なものといえる。

【0009】ところで、このスピナル膜において、反強磁性層と、この反強磁性層との交換結合によって磁化が一方向に固定されている強磁性層（固定磁化層）とからなる積層膜を、交換結合膜という。また、この交換結合により強磁性層に与えられる、強磁性層の磁化を固定する磁界を、交換結合磁界という。

【0010】このような交換結合膜における反強磁性層について、様々な反強磁性体を用いた報告がなされている。例えば、従来より、反強磁性層としてFeMn合金やNiOを用いる例がよく知られている。

【0011】しかしながら、FeMn合金を用いた交換結合膜では、交換結合磁界が温度の上昇とともに単調に減少し、約150℃で消失してしまう。この、交換結合磁界が消失する温度を、ブロッキング温度（ T_b ）という。このように、FeMn合金を用いた交換結合膜には、150℃という低いブロッキング温度、および、温度上昇による交換結合磁界の単調減少など、熱安定性の点に関する問題がある。また、このFeMn合金は、耐食性が悪い。

【0012】このため、この交換結合膜を用いた磁気抵抗効果素子は、低温に維持しておかないと使用できず、さらに、使用環境によっては、腐食による特性の劣化が生じやすいという欠点がある。

【0013】また、上記したNiOは酸化物であるため、耐食性は非常に良好である。また、このNiOを反強磁性層に用いた交換結合膜のブロッキング温度は200℃であり、FeMn合金を用いた交換結合膜よりも高い。しかしながら、NiOを反強磁性層に用いた交換結合膜は、FeMn合金を用いたものに比べ交換結合磁界が小さいといった問題がある。さらに、ブロッキング温度は200℃であるが、100℃以下でも交換結合磁界の減少が大きい。このように、反強磁性層にFeMn合

金を用いた交換結合膜にも、熱安定性の点で問題があり、磁気抵抗効果素子等に応用する場合の欠点となる。

【0014】そこで、これらFeMn合金やNiO以外の反強磁性層の材料として、Mnに第2元素を添加したものを、熱安定性や耐食性に優れた交換結合膜を得るための検討が行われている。例えば、特開平6-314617号公報には、反強磁性材料として、MnにCu, Ru, Rh, Re, Ag, Au, Os, Irを25~76原子%、あるいはPd, Ptを25~60原子%または65~76原子%添加したものを、用いることによって、反強磁性層の耐食性と熱的安定性を向上させ、これを強磁性層と積層することによって交換結合膜を形成する例が開示されている。

【0015】また、この公報に記載の構成は、反強磁性層の材料として、結晶構造が正方晶系となるものを用いることを特徴としているが、反強磁性層の配向方位は特に規定されていない。また、この公報には、X線回折による測定の結果、この反強磁性層は（101）面配向である、と記載されている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】交換結合膜においては、その交換結合磁界が高いことが重要である。そして、交換結合膜の交換結合磁界は、強磁性層の磁化方向と平行な反強磁性層の磁気モーメントが、反強磁性層と強磁性層との界面に多く存在するほど、高くなると考えられている。従って、高い交換結合磁界を得るためには、反強磁性層と強磁性層との界面において、反強磁性層の磁気モーメントが、この界面に対して平行に、かつ、この面内で強磁性的に配列していることが望ましい。

【0017】しかし、現在、反強磁性層に用いられている上記したFeMn合金などには、磁気モーメントが強磁性的に配列している結晶面が存在しない。従って、上記界面における反強磁性層の磁気モーメントを、この界面に対して平行に、かつ、この面内で強磁性的に配列させることはできない。

【0018】また、磁性体ハンドブック（朝倉書店、1975）の401頁および402頁に記載されているように、Mnに他の元素を添加して得られる反強磁性規則合金のなかには、正方晶系のCuAu-I型結晶構造をとるもののように、磁気モーメントが強磁性的な配列となる結晶面を持つ磁気構造を持つものが存在する。例えば、MnPt反強磁性規則合金等のBタイプのCuAu-I型の結晶構造を有するものでは、室温において、磁気モーメントが、（100）面および（010）面に平行で、かつ、これらの面内で強磁性的な配列となっている。

【0019】しかしながら、非晶質あるいは多結晶基板上に、交換結合膜の各層をスパッタ法等によって積層する場合、所望の結晶面が上記した界面と平行となるよう

に各層を積層することは、通常は困難である。すなわち、強磁性体あるいは反強磁性体からなる薄膜を形成すると、薄膜は、一般に、結晶エネルギーが最小となるように配向する傾向がある。例えば、MnPt反強磁性規則合金などのCuAu-I型結晶構造の反強磁性体を用いて薄膜を作成した場合には、(111)面配向した結晶からなる薄膜が得られやすくなる。このように、従来の反強磁性層の作成方法では、高い交換結合磁界を発生するために有利と考えられる結晶配向を得ることはできない。

【0020】また、「 Mn_xPt_{1-x} : A new exchange bias material for Permalloy, J. Appl. Phys. 81 (8) 15 April 1997」という文献には、(001)面配向したMgOの単結晶からなる基板の上に、200℃でNiFe合金膜をエピタキシャル成長させ、この膜の上にMnPt合金膜を成長させるという交換結合膜の製造方法が開示されている。この方法では、熱処理なしでMnPt合金膜の規則合金化を行い、交換結合磁界を得ようになっている。

【0021】さらに、この文献には、上記の製造方法によって得られた交換結合膜に対してX線回折測定を行った結果、あるサンプルから、MnPt合金膜の(111)面からの回折線と(200)面からの回折線とが測定されたことが記載されている。さらに、このサンプルでは、MnPt合金膜の(200)面が現れていないサンプルに比べて、大きな結合エネルギーが得られたと記載されている。

【0022】この文献の記載より、MnPt合金層の(200)面からの回折線が現れたサンプルでは、NiFe合金膜が(100)面で配向した結果、MnPt合金膜が(100)面で配向したと考えられる。そして、この配向により、NiFe合金膜とMnPt合金膜との界面において、MnPt合金膜の磁気モーメントが、この界面に対して平行に、かつ、この面内で強磁性的に配列している状態に近い状態が実現されている可能性がある。

【0023】しかしながら、このサンプルでは、MnPt合金膜の(111)面からの回折線の強度が大きいことから、MnPt合金膜の(100)面配向の状態はかなり不完全であると考えられる。また、この文献に記載の製造方法では、特定の単結晶基板を用いる必要がある。従って、この製造方法によって得られる交換結合膜を応用して、実用的な磁気抵抗効果素子を作成することは困難である。

【0024】本発明は上述の問題点を解決するためになされたもので、その目的は、高い交換結合磁界、高い耐食性、高い耐熱性を有する交換結合膜の製造方法、および、この製造方法によって得られた交換結合膜を用いた、信頼性の高い磁気抵抗効果素子を提供することにある。

【0025】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の請求項1に記載の交換結合膜の製造方法は、強磁性層と、この強磁性層に隣接して形成された反強磁性層とを備え、これら強磁性層と反強磁性層との交換結合により、上記強磁性層の磁化の方向が固定されている交換結合膜の製造方法において、窒素ガスが添加されたアルゴンガス雰囲気中で、面心立方構造を有する強磁性体を材料として、上記強磁性層を形成する第1の工程と、反強磁性体を材料として、上記反強磁性層を上記強磁性層の上に形成する第2の工程とを含んでいることを特徴としている。

【0026】交換結合膜は、反強磁性層との交換結合により、強磁性層の磁化が一方向に固定されているものである。そして、この強磁性層における磁化の固定は、この交換結合により発生する交換結合磁界によるものである。そして、交換結合膜の交換結合磁界は、強磁性層と反強磁性層との界面において、この界面に平行な磁気モーメントが反強磁性層に多く存在する場合に、高くなるものである。そこで、上記の製造方法では、第1の工程において、強磁性層の形成を、面心立方構造の結晶構造を有する強磁性体を材料として、窒素ガスを添加したアルゴンガス中で行うようになっている。なお、この雰囲気中での強磁性層の形成は、例えば、反応性スパッタリング法によって行うことが好ましい。

【0027】窒素ガスを添加しないアルゴンガス中で、面心立方構造の結晶構造を有する強磁性体を用いて、強磁性層のような薄膜を形成すると、膜の配向面は、結晶構造における最密面である(111)面となる。ところが、窒素ガスを添加したアルゴンガス中で上記材料を用いて薄膜を形成すると、その配向面は(100)面となる。これは、薄膜を構成する特定の原子間に窒素原子が入り込むことにより、結晶エネルギー的に安定な配向面が、(111)面から(100)面に変化することに起因すると考えられる。

【0028】このように、上記の製造方法によれば、特定の単結晶基板を用いなくても、強磁性層の配向面を(100)面とすることができる。このため、このように配向した強磁性層の上に形成する反強磁性層も、(100)面配向とすることができる。従って、第2の工程において、面に平行な磁気モーメントが(100)面に多く存在するような反強磁性体を材料として反強磁性層を形成すれば、高い交換結合磁界を発生する交換結合膜を製造することができる。

【0029】また、上記第1の工程において、アルゴンガスに添加する窒素ガスの濃度は、請求項2に記載のように、0%より大きく、かつ、9%以下の範囲であることが好ましい。この窒素ガスの濃度とは、ガス全体のモル数に対する窒素ガスのモル数、すなわち、窒素ガスのモル100分率のことである。

【0030】窒素ガスの濃度を上記の範囲に設定して強磁性層を形成すれば、窒素ガスを添加しないアルゴンガス中で強磁性層を形成する場合よりも、高い交換結合磁界を有する交換結合膜を製造することが可能となる。従って、請求項1に記載の交換結合膜の製造方法を実現し、高い交換結合磁界を有する交換結合膜を製造することが容易となる。

【0031】また、請求項3に記載の交換結合膜の製造方法は、請求項1に記載の製造方法において、上記第2の工程における材料として、(100)面の磁気モーメントが、この面に対して平行であって、かつ、この面内において強磁性的に配列されている反強磁性体を用いることを特徴としている。

【0032】上記したように、交換結合膜の交換結合磁界は、強磁性層と反強磁性層との界面において、この界面に平行な磁気モーメントが反強磁性層に多く存在する場合に、高くなるものである。さらに、請求項1に記載の製造方法によれば、反強磁性層の配向面を(100)面とすることができるようになっている。

【0033】従って、(100)面の磁気モーメントが、この面に対して平行であって、かつ、この面内において強磁性的に配列されている反強磁性体を材料として反強磁性層を形成すれば、強磁性層と反強磁性層との界面における反強磁性層の磁気モーメントの数を、非常に多くすることが可能となる。これにより、さらに高い交換結合磁界を発生することのできる交換結合膜を製造することが可能となる。

【0034】また、このように、(100)面の磁気モーメントがこの面に対して平行であって、かつ、この面内において強磁性的に配列されている反強磁性体としては、例えば、請求項4に記載のように、CuAu-I型の結晶構造を有する反強磁性体が挙げられる。このような反強磁性体を材料として用いれば、請求項3に記載の交換結合膜の製造方法を実現することが容易となる。

【0035】さらに、このCuAu-I型の結晶構造を有する反強磁性体としては、例えば、請求項5に記載のように、Pt組成(組成比)が42原子%より大きく、かつ、55原子%より小さいMnPt合金を用いることが好ましい。ここで、Pt組成とは、MnPt合金におけるPtの組成比のことである。

【0036】MnPt合金は、BタイプのCuAu-I型の結晶構造を有する反強磁性体であり、4つの等価な(100)面を有するものである。また、MnPt合金は、耐食性および耐熱性に優れている反強磁性体である。そして、上記の組成範囲のPtを含むMnPt合金によって反強磁性層を形成すれば、発生される交換結合磁界を高くすることができる。

【0037】従って、請求項5の製造方法によれば、請求項3あるいは4に記載の製造方法を実現することが容易となるとともに、耐食性、熱安定性および熱処理に

する安定性に優れ、かつ、交換結合磁界が高い交換結合膜を製造することが可能となる。

【0038】また、このように、Pt組成が42原子%より大きく、かつ、55原子%より小さいMnPt合金を反強磁性層の材料に用いる場合には、請求項6に記載のように、反強磁性層の厚さを、50Å以上とすることが好ましい。反強磁性層の厚さを上記の範囲とすることで、交換結合磁界が非常に高い交換結合膜を製造することが容易となる。

【0039】また、請求項7に記載の磁気抵抗効果素子は、請求項1～6の何れかに記載の交換結合膜の製造方法によって製造された交換結合膜を備え、上記交換結合膜における強磁性層に隣接して金属非磁性層が形成されているとともに、この金属非磁性膜に隣接して第2の強磁性層が形成されており、上記交換結合膜における強磁性層と上記第2の強磁性層との磁化の向きのなす角度によって、磁気抵抗効果をもつことを特徴としている。

【0040】上記の磁気抵抗効果素子は、従来のものより高い交換結合磁界を発生し、耐食性、熱安定性および熱処理に対する安定性の何れにも優れた交換結合膜を備えている。従って、外乱磁界に安定であり、環境による磁気特性の経時変化や、温度上昇磁気特性の劣化、あるいは製造時の熱処理プロセスによる磁気特性の劣化等が少ない磁気抵抗効果素子となっている。

【0041】

【発明の実施の形態】〔実施の形態1〕本発明の第1の実施形態について以下に説明する。図1は、本実施の形態にかかる交換結合膜(以下、本交換結合膜)の構成を示す説明図である。この図に示すように、本交換結合膜は、基板1と、下地層2と、強磁性層3と、反強磁性層4とが、この順に積層された構成である。

【0042】基板1は、ガラス、あるいはSi等からなる基板である。下地層2は、強磁性層3の結晶配向性を高めるためのものである。また、下地層2には、熱処理により基板1と強磁性層3とが反応してしまうことを防止する働きがある。この熱処理による反応は、基板1としてSi等を用いた場合に生じやすいものである。この下地層2の材料としては、例えば、Ta等を用いることができる。

【0043】強磁性層3は、面心立方構造(fcc構造)を有する強磁性体からなる薄膜である。また、この強磁性層3の配向面は、(100)面となっており、強磁性層3の磁気モーメントは、この面に平行な状態となっている。

【0044】この強磁性層3は、窒素ガスが添加されたアルゴンガス雰囲気中で、fcc構造を有する強磁性体を材料として形成される。形成方法としては、例えば、RFコンベンショナルスパッタ法、DCマグネトロンスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法等の、反応性スパッタリング法を採用することができる。反応性スパッタ

リング法では、雰囲気中の窒素ガスを、プラズマにより材料に化合させることができる。すなわち、材料をプラズマにより窒化することができる。

【0045】アルゴンガスの中の雰囲気中で、NiFe合金のようなfcc構造の強磁性体からなる薄膜を形成すると、薄膜の結晶エネルギーが最小となるように、通常、最密面である(111)面が配向面になりやすい。また、(111)面配向した強磁性層3上に反強磁性層4を形成すると、反強磁性層4の配向面も、(111)面となりやすい。

【0046】ところが、アルゴンガスに窒素ガスを添加した雰囲気中で、fcc構造の強磁性体からなる薄膜を形成すると、薄膜の結晶配向が著しく変化し、(100)面配向となる。これは、窒素原子が、薄膜を構成する特定の原子間に入り込むことにより、結晶エネルギーを最小とする配向状態が変化することによって考えられる。

【0047】反強磁性層4は、BタイプのCuAu-I型結晶構造を有する反強磁性体からなる薄膜である。また、この反強磁性層4の配向面は(100)面となっている。図2は、このBタイプのCuAu-I型結晶構造を有する反強磁性体である、MnPt合金の磁気構造(スピン構造)を示す説明図である。この図におけるa, b, およびcとして示した方向は、それぞれ反強磁性層4の<100>軸、<010>軸および<001>軸の方向を表している。また、Mn原子上の矢印は、磁気モーメントの向きを表している。

【0048】この図に示すように、この反強磁性体では、(100)面および(010)面内で、磁気モーメントが各面に平行であり、かつ、強磁性的に配列している。従って、反強磁性層4の磁気モーメントは、配向面内で強磁性的な配列となっており、この面に平行な状態となっている。

【0049】反強磁性層4は、上記のように(100)面配向している強磁性層3上に、BタイプのCuAu-I型結晶構造を有する反強磁性体を材料として、例えばDCマグネトロンスパッタ法等によって形成される。

【0050】図3は、(100)面配向している強磁性層3の上に、図2に示したMnPt合金が反強磁性層4として形成された状態を示す説明図である。反強磁性層4の配向は、強磁性層3の結晶配向が反映されたものとなるので、(100)面配向した強磁性層3の上に成膜すれば、図3に示すように、反強磁性層4の配向面を(100)面とすることができる。なお、この図においては、反強磁性層4として、図2と同様に、反強磁性体のひとつの磁気単位胞のみを示した。また、強磁性層3内に示した矢印は、強磁性層3の磁気モーメントの向きを表している。

【0051】このように、本交換結合膜の製造方法では、強磁性層3が、窒素ガスが添加されたアルゴンガス

雰囲気中で、fcc構造を有する強磁性体を形成するようになっている。そして、この形成により、強磁性層3の配向面を(100)面とすることができる。

【0052】そして、この(100)面配向した強磁性層3上に、BタイプのCuAu-I型結晶構造を有する反強磁性体からなる反強磁性層4を成膜することにより、反強磁性層4の配向面を(100)面とすることができる。すなわち、反強磁性層4における配向面内の磁気モーメントを、配向面内で強磁性的な配列とするとともに、この面に平行な状態とすることが可能となっている。これにより、強磁性層3と反強磁性層4との積層界面において、反強磁性層4の磁気モーメントを、この面内に対して平行に、かつ、この面内で強磁性的な配列とすることが可能となっている。

【0053】従って、強磁性層3および反強磁性層4の磁気転移点以下で、強磁性層3の磁気モーメントと反強磁性層4の磁気モーメントとを、互いに平行な状態とすることができ、高い交換結合磁界を得ることが可能となっている。そして、高い交換結合磁界により、外乱磁界に対して非常に安定な交換結合膜を得ることが可能となっている。

【0054】また、強磁性層3を形成する際に用いられる、窒素ガスが添加されたアルゴンガスは、ガス全体に対する窒素ガスの濃度が所定の範囲にあることが好ましい。この所定の範囲とは、ガス全体に対する窒素ガスの濃度を、ガス全体のモル数に対する窒素ガスのモル数、すなわち、窒素ガスのモル100分率Cで表現すると、 $0\% < C \leq 9\%$ の範囲である。窒素ガスの濃度をこのような範囲として強磁性層3を形成することで、窒素ガスを添加しない場合に比して、交換結合膜の交換結合磁界を高くすることができる。なお、以下では、強磁性層3の形成時にアルゴンガスに添加される窒素ガスを、添加窒素ガスと称する。また、窒素ガスが添加されたアルゴンガスに対する窒素ガスのモル100分率を、添加窒素ガス濃度と称する。

【0055】また、強磁性層3の材料としては、例えば、NiFe合金等を用いることができる。また、強磁性層3として、Coからなる膜と、NiFe合金からなる膜とを積層してなる膜を用いることもできる。

【0056】また、反強磁性層4の材料となる反強磁性体としては、上記したように、BタイプのCuAu-I型結晶構造を有する反強磁性体を用いることができる。さらに、この結晶構造を有する反強磁性体として、MnPt合金を用いることが好ましい。MnPt合金からなる反強磁性規則合金のブロック温度は約350℃であるため、交換結合膜の熱安定性と、熱処理に対する安定性を高めることができる。

【0057】また、反強磁性層4の材料としてMnPt合金を用いる場合には、その組成比は、 $Mn_{1-x}Pt_x$ として、 $0.42 < x < 0.55$ であることが好まし

く、 $0.43 \leq x \leq 0.51$ であることがさらに好ましい。すなわち、 MnPt 合金の Pt 組成が、42原子%より大きく、かつ、55原子%より小さいことが好ましく、43原子%以上、かつ、51原子%以下であることがさらに好ましい。このように、反強磁性層4における MnPt 合金の Pt 組成を約50原子%とすることで、本交換結合膜の交換結合磁界を高めることが可能となるとともに、交換結合膜の耐食性を高めることが可能となる。

【0058】また、反強磁性層4の膜厚は、50Å以上であることが好ましく、150Å以上であることがさらに好ましい。このような膜厚とすることで、本交換結合膜の交換結合磁界を高めることが可能となる。

【0059】また、本交換結合膜の製造においては、反強磁性層4を形成した後、反強磁性層4の規則合金化を図るために、熱処理を行うことが好ましい。また、本交換結合膜の製造においては、反強磁性層4を形成した後、強磁性層3と反強磁性層4との交換結合磁界を高めるために、所定の温度以上において、外部磁界を印加することが好ましい。また、この外部磁界は、反強磁性層4の面内方向に印加されることが好ましい。外部磁界を印加しながら、反強磁性層4を所定の温度（例えば反強磁性層4のネール点以上の温度）とすると、反強磁性層4の磁気モーメントが、外部磁界に対する磁気エネルギーが小さくなるような方向を向くようになる。従って、外部磁界を印加する方向を制御すれば、反強磁性層4における磁気モーメントを所望の方向とすることができ、従って、強磁性層3と反強磁性層4との交換結合磁界を高くすることが可能となる。

【0060】従って、本交換結合膜の製造においては、反強磁性層4の形成後、外部磁界中で熱処理を行うことが好ましいといえる。また、外部磁界の印加は、反強磁性層4の成膜中に行うようにしてもよい。すなわち、外部磁界中で基板加熱を行うようにすれば、成膜後に加熱および外部磁界の印加を行わなくても、成膜中に、強磁性層3と反強磁性層4との高い交換結合磁界を実現することが可能となる。

【0061】ここで、(100)面配向している強磁性層3上に反強磁性層4を成膜することにより、反強磁性層4の平行面が(100)面となることについての、1つの理由を以下に述べる。

【0062】強磁性層3の材料となる強磁性体は、a, b, c軸の長さが全て等しく、(100)面、(010)面および(001)面が全て等価な面となっているfcc構造である。また、Bタイプの CuAu-I 型結晶構造を有する反強磁性体は、a軸とb軸とが等しい長さであり、c軸が他の2軸より短いfct構造である。このように、fct構造では、(100)面と(010)面とは等価な面である。例えば、fcc構造の強磁性体である NiFe 合金の格子定数は、a, b, c軸が

全て3.55Åである。また、fct構造の反強磁性体である MnPt 合金の格子定数は、a軸およびb軸が4.00Å, c軸が3.67Åである。

【0063】従って、強磁性層3の材料として NiFe 合金を、反強磁性層4の材料として MnPt 合金を採用した場合、格子定数の整合の観点からすれば、 NiFe 合金の(100)面上に形成されやすい MnPt 合金の面は、(001)面ではなく、(100)面であるといえる。以上より、反強磁性層4の材料としては、いずれかの格子定数が、強磁性層3の格子定数に近い長さとなっているものが好ましいといえる。このような反強磁性層4に熱処理を加えると、格子定数の整合により、さらに(100)面配向を強くすることが可能となる。

【0064】なお、上記では、強磁性層3を形成する際に用いられる添加窒素ガス濃度の好ましい範囲は、モル百分率で表現した場合、0%より大きく9%以下であるとしたが、この濃度を窒素ガスの流量%で表現した場合も、好ましい範囲は、同様に、0%より大きく9%以下となる。

【0065】この窒素ガスの流量%とは、成膜装置に流入される窒素ガスとアルゴンガスとの全流量に対する窒素ガスの流量のことであり、実質的には、窒素ガスのモル百分率と同様のものである。例えば、全流量が34.7sccmであり、窒素ガスの流量が1sccmである場合には、窒素ガスの流量%は、2.9%となる。ここで、sccmとは、0℃, 1atmにおける1分あたりの流量のことである。

【0066】また、上記では、反強磁性層4を形成した後、反強磁性層4の規則合金化を図るために、熱処理を行うことが好ましいとしているが、反強磁性層4の形成中に基板加熱を行うようにしても、反強磁性層4の規則合金化を図ることが可能である。以下に、本交換結合膜の製造方法の実施例を、実施例1ないし3として説明する。

【実施例1】本交換結合膜の製造方法における第1の実施例について説明する。本実施例における製造方法は、基板1上に、下地層2となるTa膜、強磁性層3となる NiFe 合金膜および反強磁性層4となる MnPt 合金膜を、後述する方法でこの順に成膜し、本交換結合膜の前段階となる積層膜を形成した後、この積層膜に、後述する熱処理を施したものである。

【0067】まず、上記積層膜の形成における、各膜の成膜方法と成膜条件とを以下に示す。なお、各膜の成膜は、一つの成膜装置を用いて、 $4 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 以下まで排気後、同一真空中で行った。また、基板1としては、ガラス基板（コーニング社製：#7059）を用いた。

【0068】Ta膜は、DCマグネトロンスパッタ法にて、Arガス圧：5mTorr, Power：64mW/cm²の成膜条件で、ガラス基板上に50Åの厚さに

成膜した。NiFe合金膜は、RFコンベンショナルスパッタ法にて、窒素ガスが添加されたアルゴンガス圧：5mTorr, Power: 130mW/cm²の成膜条件で、Ta膜上に、100Åの厚さに成膜した。また、添加窒素ガス濃度を、0%~20.2%の範囲で変化させた。

【0069】MnPt合金膜は、DCマグネトロンスパッタ法にて、Arガス圧：5mTorr, Power: 64mW/cm²の成膜条件で、NiFe合金膜上に、200Åの厚さに成膜した。また、MnPt合金膜の成膜では、Mnターゲット上に、Ptペレットを配置した複合ターゲットを用いた。また、MnPt合金膜におけるPtの量は、47.4原子%とした。

【0070】積層膜の形成後、MnPt合金膜の規則合金化のために、積層膜に対して、300Oeの外部磁界中で、250℃、12時間の熱処理を行い、本交換結合膜のサンプルを得た。なお、上記の外部磁界は、MnPt合金膜の面内方向に印加した。また、MnPt合金膜の規則合金化は200℃程度から始まるが、十分に規則化するためには、230℃以上で熱処理を行うことが好ましい。

【0071】本実施例では、このような製造方法により、サンプル#1~#6なる6つのサンプルを得た。これらサンプル#1~#6は、NiFe合金膜の形成時における添加窒素ガス濃度が、それぞれ異なるものである。なお、各サンプル#1~#6におけるこの添加窒素ガス濃度は、それぞれ、0%, 1.4%, 2.9%, 5.8%, 11.5%および20.2%である。

【0072】図4は、これらサンプル#1~#6に対して、X線回折測定を行った結果を示す説明図である。この図において、横軸はX線回折測定における散乱角(θ)の2倍の角度を示しており、縦軸は回折線の強度(回折強度)を示している。また、サンプル名の隣に記載されている数値は、NiFe合金膜の形成時における添加窒素ガス濃度である。

【0073】この図に示すように、アルゴンガスに窒素ガスを全く添加しないでNiFe合金膜を形成したサンプル#1では、観測される回折線は、NiFe合金の(111)面、MnPt合金の(111)面のみである。従って、このサンプル#1におけるMnPt合金膜の優先配向面は、(111)面であることがわかる。

【0074】一方、添加窒素ガス濃度が1.4%のサンプル#2であっても、NiFe合金膜およびMnPt合金膜の配向面は著しく変化し、観測される回折線は、NiFe合金の(200)面からの回折線と、MnPt合金の(200)面からの回折線とのみとなる。これら2つの面からの回折線の強度は、添加窒素ガス濃度が2.9%のサンプル#3で最大となる。

【0075】そして、添加窒素ガス濃度が11.5%であるサンプル#5では、これらの回折線の強度は急激に

低下しているとともに、MnPt合金の(111)面からの弱い回折線が観測されている。

【0076】また、図5は、図4に示したX線回折測定の結果から求めた、MnPt合金の(200)面からの回折線の強度の、添加窒素ガス濃度(図5では窒素濃度と表記)に対する依存性を示すグラフである。図4および図5に示すように、強磁性層3であるNiFe合金膜の形成時に、窒素ガスを添加したアルゴンガスを用いることで、NiFe合金膜の配向面は(111)面から(100)面に変化し、この膜の上に成膜されるMnPt合金膜の結晶配向面も、(111)面から(100)面に変化することがわかる。

【0077】また、添加窒素ガス濃度を2.9%より大きくしてNiFe合金膜を形成したサンプル#4~#6では、NiFe合金の(200)面およびMnPt合金の(200)面からの回折線の強度が低下する。この回折線強度の低下の原因は、添加窒素ガスの量が多すぎて、NiFe合金膜の結晶性が低下し、この低下にともなってMnPt合金膜の結晶性も低下してしまったことと考えられる。

【0078】なお、これらサンプル#1~#6におけるMnPt合金膜は、250℃、12時間の熱処理によって、全て規則合金化していると考えられる。しかしながら、サンプル#1およびサンプル#6では(111)面配向が、サンプル#2~サンプル#4では(100)面配向が、サンプル#5では(111)面および(100)面配向がそれぞれ強いために、MnPt規則合金における他の面に応じた回折線(規則格子線)が観測されないと考えられる。

【0079】ここで、MnPt規則合金における他の面とは、例えば、(001)面、(110)面、(201)面、(112)面、(221)面、(310)面および(312)面である。

【0080】特定の面配向が強い状態、例えば、完全に(111)面配向している状態とは、膜面に平行な結晶面が(111)面のみとなっている状態である。しかしながら、通常、このような特定の面の完全な配向は得られない。従って、特定の面配向の程度により、実際に現れる回折線の種類・強度が変化する。

【0081】上記したX線回折測定は、 $\theta-2\theta$ スキャンと呼ばれるものであり、膜面に平行な結晶面(格子面)に応じた回折線が観測されるものである。また、規則合金化により、MnPt合金膜が上記した各面からの回折線が現れる状態となっても、特定の面配向が強い場合には、この特定の面以外には、膜面に平行な面はほとんどない状態となる。このため、結果的に、特定の面以外の面に応じた回折線は、上記の測定では観測されないことになる。

【0082】また、これらサンプル#1~#6に対して、NiFe合金膜における磁化容易方向に外部磁界を

印加して、磁化曲線を測定した。そして、各サンプルのNiFe合金膜における磁化を反転させる磁界の強さ（磁化曲線の0磁界からのシフト量）から、各サンプルにおける交換結合磁界を求めた。図6は、各サンプルに対する交換結合磁界の測定結果から得られた、添加窒素ガス濃度（図6では窒素濃度と表記）と交換結合磁界との関係を示すグラフである。このグラフにおいては、添加窒素ガス濃度が0%のサンプル#1における交換結合磁界の値を1として、各サンプルの交換結合磁界の値を規格化して示している。

【0083】この図に示すように、交換結合磁界は、添加窒素ガス濃度が2.9%のときに極大となり、その後、濃度が増すにつれて低下している。この低下は、前述したように、MnPt合金膜の結晶性が低下したことが原因と考えられる。

【0084】窒素ガスが添加されたアルゴンガス雰囲気中でNiFe合金膜を形成する場合、最終的に製造される交換結合膜の交換結合磁界は、添加窒素ガス濃度0%のサンプル#1における交換結合磁界を上回ることが好ましい。従って、図6より、添加窒素ガス濃度は、0%より大きく、かつ、9%以下であることが好ましいといえる。

【0085】以上のように、窒素ガスが添加されたアルゴンガス雰囲気中でNiFe合金膜を成膜すると、この膜を（100）面配向とすることができる。そして、この膜の上にMnPt合金膜を成膜することで、MnPt合金膜を（100）面配向とすることができる。従って、本実施例の製造方法を用いれば、NiFe合金膜とMnPt合金膜との界面で、MnPt合金膜の磁気モーメントを、この界面に平行に、かつ、この界面内で強磁性的に配列させることが可能となり、高い交換結合磁界を発生する交換結合膜を得ることができる。

【0086】〔実施例2〕本交換結合膜の製造方法における第2の実施例について説明する。本実施例に示す製造方法は、実施例1に示した製造方法において、添加窒素ガス濃度を2.9%として、反強磁性層4となるMnPt合金におけるPt組成を、39～55原子%の範囲で種々に変化させたものである。なお、MnPt合金膜の成膜後には、実施例1の製造方法と同様に、積層膜に対して、3000Oeの磁界中で、かつ、250℃の温度で、12時間の熱処理を行った。また、各膜の膜厚、成膜方法および成膜条件は、実施例1に示した通りである。

【0087】図7は、この製造方法によって製造された、MnPt合金膜のPt組成が異なる複数のサンプルにおける、交換結合磁界の測定結果を示すグラフである。なお、このグラフでは、測定された交換結合磁界の最大値を1として、他の値を規格化して示している。

【0088】このグラフに示すように、Pt組成を42原子%以上として製造されたサンプルでは、交換結合磁

界が発生している。そして、交換結合磁界は、Pt組成を約48原子%（47.4原子%）としたときに極大値となり、55原子%以上とすると消失してしまう。

【0089】従って、この測定より、本交換結合膜におけるMnPt合金膜の組成は、 $Mn_{1-x}Pt_x$ として、 $0.42 < x < 0.55$ の範囲であることが好ましいといえる。さらに、十分大きな交換結合磁界を得るための、より好ましいxの範囲は、 $0.43 \leq x \leq 0.51$ であることがわかる。

【0090】なお、このように、Pt組成が42原子%より小さい場合、あるいは、55原子%より大きい場合には、交換結合磁界は発生しない。この理由は、Pt組成がこの範囲にある場合には、MnPt合金における規則合金化が生じないためである。また、交換結合磁界とPtの組成範囲との関係は、（111）面配向したMnPt合金膜に、上記と同様の熱処理を施した場合とほぼ一致しており、配向面の違いによる、交換結合磁界のPt組成依存性における差は現れていない。

【0091】〔実施例3〕本交換結合膜の製造方法における第3の実施例について説明する。本実施例に示す製造方法は、実施例1に示した製造方法において、添加窒素ガス濃度を2.9%とするとともに、強磁性層3であるNiFe合金膜の膜厚を300Åとし、反強磁性層4であるMnPt合金膜の膜厚を、50～1000Åの範囲で変化させたものである。なお、MnPt合金膜のPt組成（47.4原子%）、Ta膜の膜厚（50Å）、および、MnPt合金膜の成膜後の熱処理、各膜の成膜方法・成膜条件は、実施例1に示した通りである。

【0092】図8は、この製造方法によって製造された、MnPt合金膜の厚さが異なる複数のサンプルにおける、交換結合磁界の測定結果を示すグラフである。なお、このグラフでは、膜厚が1000Åのサンプルにおける交換結合磁界の値（この測定における最大値）を1として、他の値を規格化して示している。

【0093】この図に示すように、MnPt合金膜の膜厚が50Å以上であるサンプルでは、交換結合磁界が発生している。そして、交換結合磁界は、MnPt合金膜の膜厚が150Åとなるまで急激に増加し、その後、1000Åとなるまで緩やかに増加している。

【0094】このように、MnPt合金膜の膜厚が50～150Åの範囲では、膜厚の増加に対する交換結合磁界の増加が顕著であるが、150Å～1000Åの範囲では、この増加の度合いが小さくなる。従って、本交換結合膜におけるMnPt合金膜の膜厚は、50Å以上であることが好ましく、また、十分大きな交換結合磁界を得るためのより好ましいMnPt合金膜の膜厚は、150Å以上であることがわかる。

【0095】〔実施の形態2〕本発明の第2の実施形態について以下に説明する。なお、説明の便宜上、前述の実施の形態1にて示した部材と同一の機能を有する部材

には、同一の符号を付記し、その説明を省略する。

【0096】本実施の形態にかかる磁気抵抗効果素子（以下、本GMR素子とする）は、実施の形態1において、図1を用いて示した交換結合膜の構成を採用した、スピナル膜のGMR素子である。図9は、本GMR素子の構成を示す説明図である。この図に示すように、本GMR素子は、基板1、下地層2、第2の強磁性層5、金属非磁性層6、強磁性層3、反強磁性層4および保護膜7が、この順に積層された構成である。

【0097】強磁性層3は、反強磁性層4との交換結合によって磁化が固定されており、本GMR素子における固定磁化層となっている。第2の強磁性層5は、磁化方向が外部磁界に応じて回転する強磁性層であり、本GMR素子における自由磁化層となっている。この第2の強磁性層5は、強磁性体の薄膜や、強磁性体の薄膜が積層された膜からなり、例えばCoやNiFe合金の薄膜、あるいは、Co膜とNiFe合金膜との積層膜によって形成することができる。

【0098】金属非磁性層6は、非磁性の金属からなる膜であり、例えば、Cuからなる膜によって形成することができる。保護膜7は、非磁性の金属等を用いることができ、例えば、Taからなる膜によって形成することができる。

【0099】本GMR素子は、自由磁化層としての第2の強磁性層5と、反強磁性層4に隣接して形成された、固定磁化層としての強磁性層3との、それぞれの磁化の向きのなす角に依存した大きさの磁気抵抗効果をもつGMR素子となっている。

【0100】そして、反強磁性層4が(100)面で配向しているので、反強磁性層4の磁気モーメントが、反強磁性層4と強磁性層3との界面に平行で、かつ、この面で強磁性的に配列している。このため、これら強磁性層3と反強磁性層4とが強い交換結合磁界を有する交換結合膜となっており、固定磁化層である強磁性層3の保磁力は非常に高くなっている。従って、本GMR素子は、外乱磁界に対して非常に安定なGMR素子となっている。

【0101】さらに、反強磁性層4を、Pt組成が42原子%以上55%以下のMnPt合金を用いて形成すれば、本GMR素子の耐食性、熱安定性、および、熱処理に対する安定性を高めることができる。

【0102】このように、本GMR素子は、環境による磁気特性の経時変化や、温度上昇による磁気特性の劣化、および、製造過程における熱処理による磁気特性の劣化の少ない、優れた磁気抵抗効果素子となっている。以下に、本GMR素子の実施例を、実施例4として説明する。

【0103】〔実施例4〕本GMR素子の一実施例について説明する。本実施例にかかる本GMR素子のサンプル（以下、サンプル#11とする）は、基板1上に、下

地層2となるTa膜と、第2の強磁性層5となるNiFe合金膜およびCo膜と、金属非磁性層6となるCu膜と、強磁性層3となるCo膜およびNiFe合金膜と、反強磁性層4となるMnPt合金膜と、保護膜7となるTa膜とが、この順に積層された構成である。基板1としては、ガラス基板（コーニング社製：#7059）を用いた。

【0104】また、上記した各膜の厚さは、下地層2におけるTa膜が50Å、第2の強磁性層5におけるNiFe合金膜およびCo膜がそれぞれ70Åおよび7Å、Cu膜が28Å、強磁性層3におけるCo膜およびNiFe合金膜がそれぞれ10Åおよび100Å、MnPt合金膜が200Å、保護膜7におけるTa膜が100Åとなっている。

【0105】また、下地層2におけるTa膜、強磁性層3におけるNiFe合金膜およびMnPt合金膜の成膜方法および成膜条件は、実施例1に示した通りである。また、第2の強磁性層5におけるNiFe合金膜および2つのCo膜の成膜方法および成膜条件は、添加窒素ガスを用いないこと以外は、強磁性層3におけるNiFe合金膜の成膜方法および成膜条件と同様である。また、保護膜7におけるTa膜および金属非磁性層6におけるCu膜の成膜方法および成膜条件は、実施例1に示したTa膜の成膜方法および成膜条件と同様である。

【0106】また、強磁性層3におけるNiFe合金膜の添加窒素ガス濃度は、実施例1において最大の交換結合磁界が得られたサンプル#3と同様に、2.9%とした。また、MnPt合金膜のPt組成は、実施例2において最大の交換結合磁界が得られた47.4%とした。

【0107】また、サンプル#11は、保護膜7におけるTa膜を成膜した後、MnPt合金膜の規則合金化のために、300Oeの磁界を印加しながら、250℃の温度で、12時間の熱処理を行ったものである。

【0108】このようにして得られたサンプル#11に対して、X線回折測定を行ったところ、NiFe合金の(200)面からの強い回折線と、MnPt合金の(200)面からの強い回折線とが観測された。また、第2の強磁性層5におけるNiFe合金膜からのものと思われる、NiFe合金の(111)面からの弱い回折線が観測された。また、このサンプル#11に対して、交換結合磁界の測定を行ったところ、実施例1のサンプル#3と同等の、大きな交換結合磁界が測定された。また、このサンプル#11に外部磁界を印加して、磁気抵抗効果を測定したところ、抵抗変化率7%、磁界感度0.8%という良好な値が測定された。

【0109】このように、サンプル#11は、強磁性層3を構成するNiFe合金膜と下地層2を構成するTa膜との間に、NiFe合金膜およびCo膜からなる第2の強磁性層5、Cu膜からなる金属非磁性層6、および、強磁性層3を構成するCo膜が介在する構成となっ

ている。このような構成においても、上記したX線回折測定および交換結合磁界の測定の結果より、実施の形態1および実施例1～3に示した交換結合膜と同様に、強磁性層3を構成するNiFe合金膜が(100)面配向していることによってMnPt合金膜の(200)面配向が実現されていることがわかる。

【0110】なお、上記のように、サンプル#11における強磁性層3および第2の強磁性層5は、NiFe合金膜とCo膜とから構成されている。そして、これら両強磁性層3・5のCo膜は、金属非磁性層6であるCu膜側に配置されている。このように、NiFe合金膜とCu膜との間に若干のCo膜を挿入することで、本GMR素子の抵抗変化率を増加させることができる。また、このCo膜は、NiFe合金膜とCu膜とが、加熱によって互いに拡散してしまうことを防止する働きがある。従って、このCo膜によって、本GMR素子の耐熱性を向上させることが可能となる。また、このCo膜は、NiFe合金膜に比べて非常に薄いので、強磁性層3、反強磁性層4の磁気特性および結晶配向に対して、ほとんど影響を及ぼすことはない。

【0111】以上のように、実施の形態1に示した交換結合膜の製造方法は、単結晶基板などの特別な基板を基板としてを用いることなく、強磁性層と反強磁性層との積層界面において、反強磁性層の磁気モーメントをこの面に平行とし、かつ、この面内で強磁性的な配置とすることができる。従って、高い交換結合磁界を発生する交換結合膜を製造することが可能となる。さらに、実施の形態2に示したように、この交換結合膜を応用すれば、外乱磁界に対して安定な、GMR素子をはじめとする優れた磁気デバイスを構成することが可能となる。

【0112】また、この交換結合膜における反強磁性層を、Pt組成が約50%のMnPt合金膜から形成すれば、この合金の高いブロッキング温度を利用でき、耐食性と熱安定性に優れた交換結合膜を製造することができる。また、この交換結合膜をGMR素子に応用すれば、外乱磁界に対して安定で、環境による磁気特性の経時変化や温度上昇による磁気特性の劣化が少ない、GMR素子をはじめとする優れた磁気デバイスを構成することが可能となる。

【0113】なお、上記した実施例1～4では、本交換結合膜における下地層2として、Taを用いているが、下地層2の材料はこれに限るものではない。下地層2には、強磁性層3の配向性を高めるものであれば、どのような材料を用いてもよい。また、必ずしも下地層2を用いる必要はなく、ガラス基板からなる基板1上に、強磁性層3を直接に成膜するようにしてもよい。

【0114】また、強磁性層3の材料として、NiFe合金を用いるようにしてるが、強磁性層3の材料はこれに限るものではない。強磁性層3の形成には、fcc構造を有する強磁性体であれば、どのような材料を用いて

もよい。

【0115】また、反強磁性層4の材料として、MnPt合金を用いるようにしてるが、反強磁性層4の材料はこれに限るものではない。反強磁性層4には、BタイプのCuAu-I型の結晶構造を有する反強磁性体であれば、どのような材料を用いてもよい。また、本実施の形態では、反強磁性層4の配向面が(100)面であるとしている。しかしながら、BタイプのCuAu-I型の結晶構造を有する反強磁性体では、(100)面と(010)面とは、結晶構造の点でも、磁気構造の点でも等価な面である。従って、反強磁性層4は、(010)面配向しているということもできる。

【0116】さらに、反強磁性層4の材料として、AタイプのCuAu-I型の結晶構造を有する反強磁性体を用いることもできる。この結晶構造を有する反強磁性体は、(010)面内と(001)面内とで、磁気モーメントが各面に平行であり、かつ、強磁性的に配列している。従って、反強磁性層4がこれらの面のいずれかの面で配向するように、強磁性層3の配向面と反強磁性層4の形成条件とを設定すれば、反強磁性層4の材料として、AタイプのCuAu-I型の結晶構造を有する反強磁性体を用いることができる。

【0117】また、膜において特定の面配向が強い状態、例えば、完全に(111)面配向している状態とは、膜面に平行な結晶面が(111)面のみとなっている状態である。すなわち、(111)面に対して立てた垂線(<111>軸)が、膜面に垂直な状態である。この状態では、<111>軸を回転軸として結晶が回転しても、配向状態は(111)面のままである。

【0118】従って、膜内に複数の結晶が含まれている場合、各結晶の<111>軸が膜面に垂直であれば、各結晶がこの軸を回転軸として任意の方向に回転していたとしても、膜面の配向状態は(111)面である。また、この回転に対して各結晶が同じ方向を向いていれば、膜は単結晶となる。

【0119】

【発明の効果】以上のように、本発明の請求項1に記載の交換結合膜の製造方法は、窒素ガスが添加されたアルゴンガス雰囲気中で、面心立方構造を有する強磁性体を材料として、強磁性層を形成する第1の工程と、反強磁性体を材料として、反強磁性層を上記強磁性層の上に形成する第2の工程とを含んでいる製造方法である。

【0120】上記の製造方法によれば、強磁性層の配向面を(100)面とすることができる。このため、このように配向した強磁性層の上に形成する反強磁性層も、(100)面配向とすることができる。従って、第2の工程において、面に平行な磁気モーメントが(100)面に多く存在するような反強磁性体を材料として反強磁性層を形成すれば、特定の単結晶基板を用いなくても、高い交換結合磁界を発生する交換結合膜を製造すること

ができるという効果を奏する。

【0121】また、請求項2に記載の交換結合膜の製造方法は、請求項1に記載の製造方法において、上記第1の工程においてアルゴンガス中に添加される窒素ガスの濃度が、0%より大きく、かつ、9%以下の範囲である製造方法である。窒素ガスの濃度を上記の範囲に設定して強磁性層を形成すれば、窒素ガスを添加しないアルゴンガス中で強磁性層を形成する場合よりも、高い交換結合磁界を有する交換結合膜を製造することが可能となる。従って、上記の製造方法によれば、請求項1の効果に加えて、請求項1に記載の交換結合膜の製造方法を実現し、高い交換結合磁界を有する交換結合膜を製造することが容易となるという効果を奏する。

【0122】また、請求項3に記載の交換結合膜の製造方法は、請求項1に記載の製造方法において、上記第2の工程における材料として、(100)面の磁気モーメントが、この面に対して平行であって、かつ、この面内において強磁性的に配列されている反強磁性体を用いる製造方法である。

【0123】上記の製造方法によれば、反強磁性層の配向面である(100)面で、反強磁性層の磁気モーメントが、この面に対して平行であって、かつ、この面内において強磁性的に配列されるようになる。従って、強磁性層と反強磁性層との界面における反強磁性層の磁気モーメントの数を、非常に多くすることが可能となる。これにより、請求項1の効果に加えて、さらに高い交換結合磁界を発生することのできる交換結合膜を製造することが可能となるという効果を奏する。

【0124】また、請求項4に記載の交換結合膜の製造方法は、請求項3に記載の製造方法において、上記第2の工程における材料として、CuAu-I型の結晶構造を有する反強磁性体を用いる製造方法である。このような反強磁性体を材料として用いれば、請求項3の効果に加えて、請求項3に記載の交換結合膜の製造方法を実現することが容易となるという効果を奏する。

【0125】また、請求項5に記載の交換結合膜の製造方法は、請求項4に記載の製造方法において、上記第2の工程における材料として、Pt組成が42原子%より大きく、かつ、55原子%より小さいMnPt合金を用いる製造方法である。

【0126】MnPt合金は、4つの等価な(100)面を有し、耐食性および耐熱性に優れている反強磁性体である。さらに、上記の組成範囲のPtを含むMnPt合金によって反強磁性層を形成すれば、発生される交換結合磁界を高くすることができる。これにより、請求項4の効果に加えて、請求項3あるいは4に記載の製造方法を実現することが容易となるとともに、耐食性、熱安定性および熱処理に対する安定性に優れ、かつ、交換結合磁界が非常に高い交換結合膜を製造することが可能となるという効果を奏する。

【0127】また、請求項6に記載の交換結合膜の製造方法は、請求項5に記載の製造方法に加えて、上記第2の工程において形成する反強磁性層の厚さを、50Å以上とする製造方法である。反強磁性層の厚さを上記の範囲とすることで、請求項5の効果に加えて、交換結合磁界が非常に高い交換結合膜を製造することが容易となるという効果を奏する。

【0128】また、請求項7に記載の磁気抵抗効果素子は、請求項1～6の何れかに記載の交換結合膜の製造方法によって製造された交換結合膜を備え、上記交換結合膜における強磁性層に隣接して金属非磁性層が形成されているとともに、この金属非磁性膜に隣接して第2の強磁性層が形成されており、上記交換結合膜における強磁性層と上記第2の強磁性層との磁化の向きのなす角度によって、磁気抵抗効果をもつ構成である。

【0129】これにより、外乱磁界に安定であり、環境による磁気特性の経時変化や、温度上昇磁気特性の劣化、あるいは製造時の熱処理プロセスによる磁気特性の劣化等が少ない磁気抵抗効果素子を得ることが可能となるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態にかかる交換結合膜の構成を示す説明図である。

【図2】図1に示した交換結合膜における反強磁性層の材料として使用可能な、BタイプのCuAu-I型結晶構造を有する反強磁性体の磁気構造を示す説明図である。

【図3】図1に示した交換結合膜の構成において、(100)面配向している強磁性層の上に、図2に示した反強磁性体が反強磁性層として形成された構成を示す説明図である。

【図4】添加窒素ガス濃度を変化させて作成した、図1に示した交換結合膜の複数のサンプルに対する、X線回折測定の結果を示す説明図である。

【図5】図4に示したX線回折測定の結果から求めた、MnPt合金の(200)面からの回折線の強度の、添加窒素ガス濃度に対する依存性を示すグラフである。

【図6】図1に示した交換結合膜における、添加窒素ガス濃度と交換結合磁界との関係を示すグラフである。

【図7】図1に示した交換結合膜における、反強磁性層のMnPt合金膜における、Pt組成と交換結合磁界との関係を示すグラフである。

【図8】図1に示した交換結合膜における、反強磁性層のMnPt合金膜における膜厚と交換結合磁界との関係を示すグラフである。

【図9】本発明の第2の実施形態にかかる磁気抵抗効果素子における構成を示す説明図である。

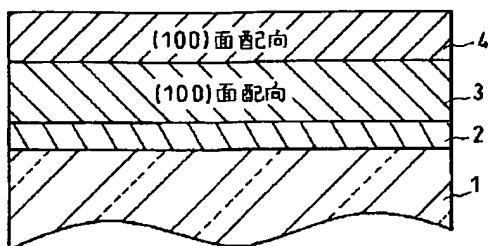
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下地層

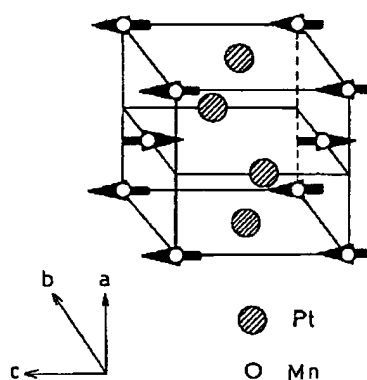
- 3 強磁性層
- 4 反強磁性層
- 5 第2の強磁性層

- 6 金属非磁性層
- 7 保護膜

【図1】

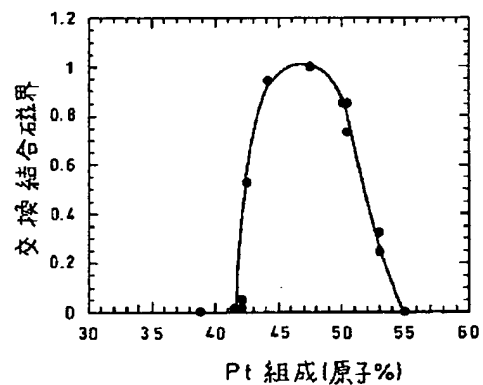
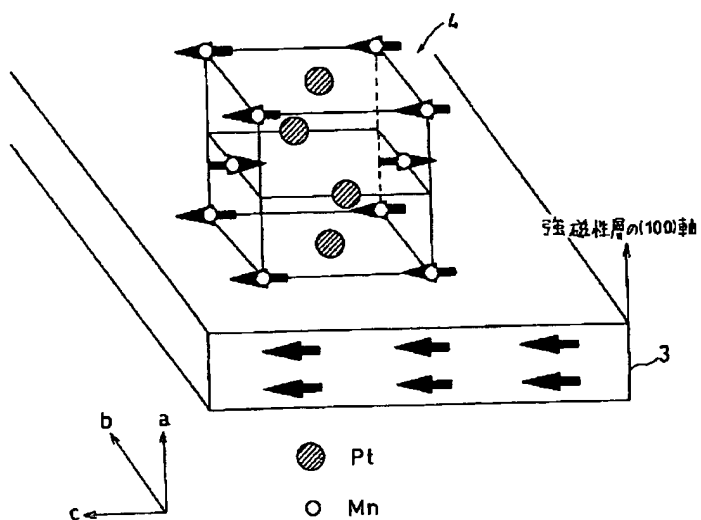


【図2】

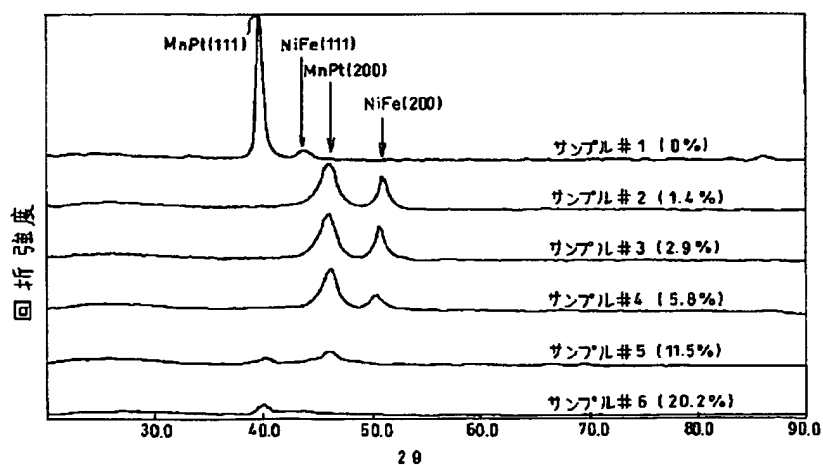


【図3】

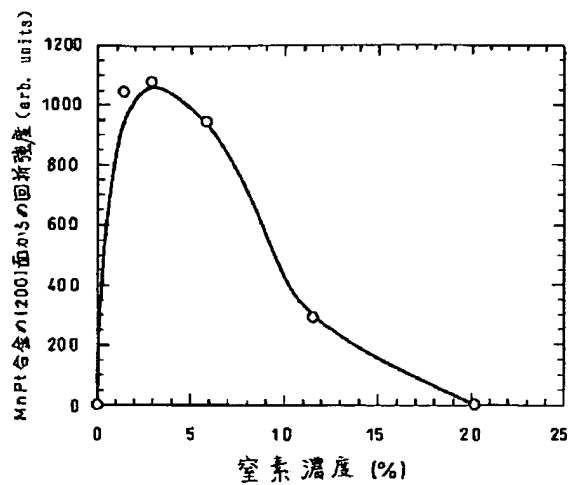
【図7】



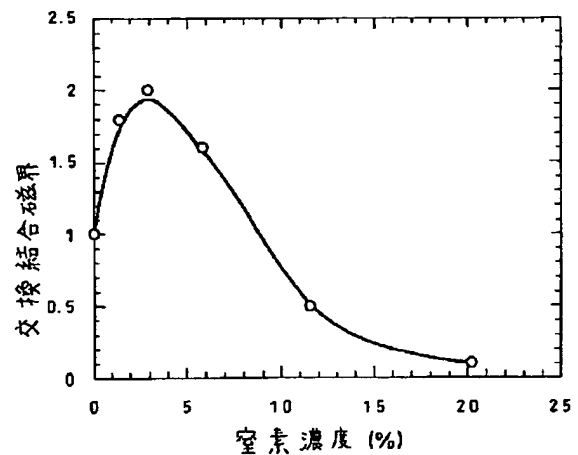
【図4】



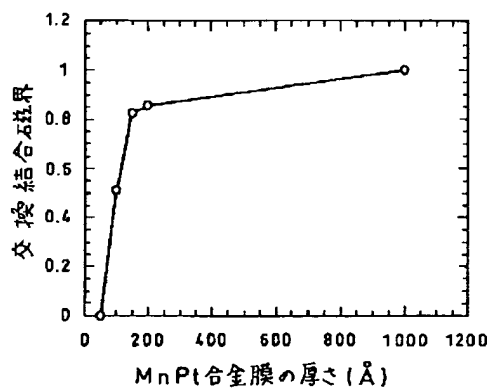
【図5】



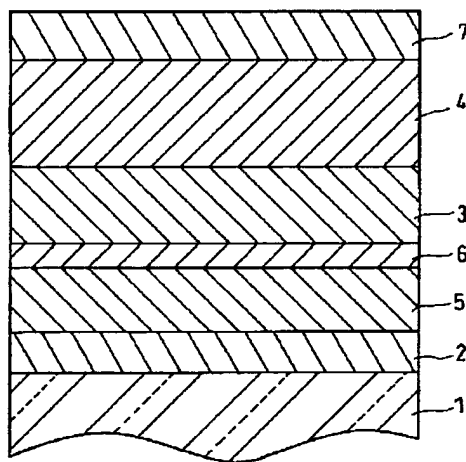
【図6】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 出口 治彦
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 薦田 智久
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.